专题:新材料科学发展战略思考与创新实践 Advanced Materials Science Development Strategy and Innovative Practice

引用格式: 张广宇, 龙根, 林生晃, 等. 二维材料: 从基础到应用. 中国科学院院刊, 2022, 37(3): 368-374.

Zhang G Y, Long G, Lin S H, et al. Two-dimensional materials: From fundamental to application. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37(3): 368-374. (in Chinese)

二维材料: 从基础到应用

张广宇1,2,3,4* 龙根1 林生晃1 冼乐德1 姜岩1 吴昊1 王硕培1 李娜

- 1 松山湖材料实验室 东莞 523808
- 2 中国科学院物理研究所 北京 100190
- 3 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190
- 4 中国科学院大学 物理科学学院 北京 100049

摘要 信息社会的飞速发展对信息存储、加工、传输能力提出了与日俱增的迫切需求。随着"摩尔定律"逐渐逼近极限,半导体工业急需寻求新的解决方案。二维材料因为原子级厚度的尺寸特点,表面无悬挂键的结构优势加上极大比表面积导致的对电、光等调控手段的敏感性被认为是"后摩尔定律"时代半导体工业新的突破口。松山湖材料实验室引进一批国内外顶级科学家,组建二维材料团队,以基础科研为根基,以工程应用为导向,重点攻关其中关键问题。其目标在于取得有世界级重大影响力的科研成果,布局我国二维材料产业。

关键词 二维材料, 电子器件, 柔性器件, 自旋电子学, 光电, 能源

DOI 10.16418/j.issn.1000-3045.20211208010

由于材料尺寸维度的限制,低维材料中电子只能 在低维空间中自由运动^[1]。石墨烯、二硫化钼、碳纳 米管、富勒烯等都是低维材料的典型代表,这些材料 以其优异且独特的电学、磁学、光学、力学特性和所 蕴含的丰富物理现象,在世界范围内占据了凝聚态物 理等基础学科领域中的重要地位^[2,3]。在当前半导体器 件不断小型化及柔性化的主流趋势下^[4],二维半导体 材料由于其本身结构优势及电学性质特点,在先进半导体的发展中有巨大潜力。国际半导体联盟在"2015国际半导体技术路线图"(ITRS)中明确指出,"在众多的解决方案中,使用二维材料看起来是非常有前途的"。此外,基于二维材料的自旋电子学被列入欧盟"石墨烯旗舰计划"等由政府主导的重大科技工程。以上事实说明了二维材料在"后摩尔定律"时代

修改稿收到日期: 2022年3月8日

^{*}通信作者

资助项目: 国家重点研发计划 (2020YFA0309600) ,国家自然科学基金青年科学基金项目 (12104330) ,广东省重点领域研发计划 (2020B0101340001) ,松山湖材料实验室开放课题 (2021SLABFN02)

的半导体技术发展中的重要地位。

1 全球二维材料研究热点

自从石墨烯被发现以来,人们对二维材料的研究经历了一个快速发展的过程。虽然从组分上来说,二维材料与其母体块材完全一致,但两者之间的性质迥异。例如:单层石墨烯是零禁带宽度的半导体,而多层石墨却是能带交叠的半金属;单层二硫化钼有直接带隙,因而有很高的发光效率,而多层二硫化钼则具有间接带隙。事实上,从最初的石墨烯到现在,二维材料已经发展成为一个包含大量不同性质、不同组分的材料体系。例如,超导体、金属、半金属、半导体、绝缘体、拓扑绝缘体等都已经在二维材料中被发现。

二维材料在基础凝聚态物理研究方面的突破和 进展。从基础科研的角度,大量基于二维材料的基 础凝聚态物理研究取得重大突破。一些二维极限 下的物理现象(如量子霍尔效应[5]、量子反常霍尔 效应[6]等)得以被系统性观测研究,二维极限下声 子、电子、自旋、能谷等之间的相互作用也被深刻 认知。美国麻省理工学院 Pablo 团队首次从实验上利 用双层转角石墨烯在"魔角"附近的超晶格实现对 体系电子态的有效调控,实现了从弱关联体系到强 关联体系的转变,成功观测到超导、关联绝缘态等 现象[7,8]。这是首次在同一个体系中且组分不变的情 况下,实现强、弱关联的转变,对研究超导等强关 联现象这一凝聚态物理的基本问题具有重大推动意 义。此外,二维磁性材料的发现首次证实了严格二 维极限下的长程磁有序态的稳定存在[9,10],证实了各 向异性和长程相互作用[11]在低维长程序的形成及稳 定过程中的作用,进一步明确了 Mermin-Weigner 原 理的适用条件。二维磁性材料结合了二维材料在器 件小型化、集成化方面的优势, 以及磁性材料在自 旋探测和操控方面的优势, 在高密度、低功耗自旋 电子学发展中具有光明的前景[12]。

二维材料在工程技术应用中的重要进展。二维材料在电子学、光电子学、催化、能量存储、太阳能电池、传感器、生物医药等方面的应用价值也得到深入挖掘,并且取得重要进展。例如:在二维材料合成制备方面,南京大学王欣然团队和北京大学刘开辉团队成功实现晶圆级二维材料单晶的生长制备^[13,14],为二维材料的研究与应用奠定坚实的材料基础。中国科学院物理研究所高鸿钧团队和复旦大学周鹏团队在基于二维材料的浮栅存储器的研究领域取得突破性进展,实现了纳秒级的写入及读取速度,且开关比高达10^[10],从而在性能上形成了对基于传统半导体技术的存储器件的绝对优势^[15,16]。中国科学院物理研究所张广宇团队在基于二维材料的透明、柔性器件大规模制备工艺方面取得突破性进展,实现了柔性衬底上集成度大于1000且良品率达到97%^[4]。

目前, 欧美各国及电子行业各大巨头公司(如英 特尔公司、IBM公司、台积电公司、三星公司等) 都已在二维材料方向投入巨大研究力量,以期抢占研 发高地,进行专利布局。中国研究人员在二维材料领 域从理论研究、实验研究、工程技术研究等不同角度 迅速全面推进,在部分研究方向取得较大进展,少数 领域处于世界领先水平;然而,在涉及到高精尖的科 学问题等方面,与欧美国家相比仍有较大差距,主要 表现为研究主题比较分散, 研究内容缺乏深度, 研究 成果向产业化转换机制不成熟、效率低等方面。松山 湖材料实验室针对上述问题,考虑到二维材料在"后 摩尔定律"时代的巨大应用潜力,从基础到应用全 方位、全链条布局二维材料基础及应用科学研究, 于2018年建立了一支国际一流、国内领先的二维材料 研究团队。该团队得到了科学技术部、广东省科学技 术厅、国家自然科学基金委员会、德国马普学会等国 内、外研究资助机构资助,累计获得竞争性研究经费 约1500万元人民币。

2 松山湖材料实验室二维材料研究方向与布局

松山湖材料实验室围绕材料方面的需求和瓶颈, 布局了"十大"研究方向,二维材料就是其中之一。 围绕二维材料研究的关键问题,实验室布局了四大方 向,涵盖了从基础科研到应用探索的关键节点,具体 是:二维材料的基础物理、高通量计算与理性设计, 二维材料规模化制备与极限表征,二维体系中的奇异 量子现象研究,基于二维材料的兼容工艺研发与原型 器件探索。

2.1 方向 1: 二维材料的基础物理、高通量计算与理性设计

从理论角度出发,利用第一性原理、紧束缚近似 及强关联等理论计算方法开展基础物理研究,探索掺 杂和输运性质、电子关联作用导致的超导态、铁电 态、铁磁态、非常规量子霍尔效应、广义魏格纳晶体 态等强关联现象。针对实验、技术及工程需求,通过 高通量计算设计具有要求物性的材料体系。为实验观 测到奇异电学输运行为、光学性质、磁学状态等提供 理论解析模型。

2.2 方向2: 二维材料规模化制备与极限表征。

材料的可控、低成本、规模化制备是其工程应用的前提条件。现阶段以二硫化钼为代表的二维半导体材料仍然面临材料制备方面的桎梏。根据材料物性的特点,选取合适的生长方法(如化学气相沉积、化学气相输送、液相剥离等),掌握影响制备规律和结构控制的关键因素,实现对其结晶质量和异质结构的综合控制;从原子尺度阐明二维材料的生长机制,实现高质量、大尺寸高产率的二维材料规模化制备,为后续量子现象研究和新型器件的构建提供材料保障。二维材料研究团队在这方面已经取得可观进展:利用自主设计搭建的化学气相沉积设备,先后突破氧化硅衬底上多晶薄膜生长、蓝宝石衬底上大晶粒外延生长、

2 英寸及 4 英寸晶圆级二硫化钼生长等技术。目前,采用立式生长方法在蓝宝石衬底上成功外延制备了 4 英寸高质量连续单层二硫化钼晶圆,所外延的高质量薄膜由高定向(0°和 60°)的大晶粒(平均晶粒尺寸大于 100 μm)拼接而成^[17,18]。在这种高定向的薄膜中(图 1),高分辨透射电子显微镜观测到了近乎完美的 4|4E 型晶界^[18]。得益于独特的多源设计,所制备晶圆的电子学质量在国际上处于领先水平。

在极限表征方面,建设了国际一流开放共享型表征实验室。目前已完成2个方面极限表征设备的布局:①将具有不同材料表征特性的技术联用。如:扫描隧道显微镜(STM)-q-Plus连用、扫描隧道显微镜超快太赫兹激光联用、角分辨光电子能谱(ARPES)-光发射电子显微镜(PEEM)联用等。通过以上方案,充分发挥各表征手段的优势,使其互相补充、配合,可以实现对材料物性的全面测量,实现材料物性的全息解析。②建立极端条件电学输运实验室。采用稀释制冷技术,实现最低10mK的低温环境;结合超导磁体技术,达到最高14T强磁场。在极端条件下二维材料体系中的电学输运现象和强关联效应下的新奇物态。

2.3 方向3: 二维体系中的奇异量子现象研究

以解决凝聚态物理中的基础问题为驱动力,以二 维材料、范德华异质结、二维超晶格材料为基础,从

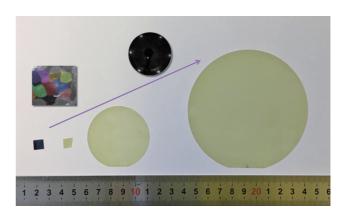


图 1 高质量、大尺寸二硫化钼薄膜 Figure 1 High quality, big size MoS, thin film

二维凝聚态体系及电子、光子、声子、磁子行为及相互作用角度出发,探索和调控二维极限下各种奇异量子现象。具体研究方向有3个:①二维转角体系中超导态等强关联绝缘态及拓扑态的物理机制,体系中强弱关联态的转换机制;②二维磁性体系中磁有序态的建立及稳定机制,磁有序态与载流子输运的关联耦合过程;构筑范德华磁性异质结,探索界面耦合作用的发生过程,调控异质结各组分物性;③光子与二维凝聚态材料相互作用中的极化激元产生机制。

目前,二维材料研究团队已经在上述方向取得相应研究进展。例如:率先报道了在"2+2"转角石墨烯体系中的强关联态及位移电场对强关联态的调制作用^[19];完成范德华磁性材料的文献调研及总结工作,对二维磁性发展状况形成整体把控等方面^[20]。通过该方向的研究,在解决凝聚态物理中强关联体系的基础物理的过程中,可以发掘新的自由度及调控手段;通过对体系物态的调控实现信息存储、加工传输的基本功能,推动信息技术更新换代。

2.4 方向 4:基于二维材料的兼容工艺研发与原型 器件探索

二维材料电子工程应用的关键在于实现和传统硅半导体兼容的加工工艺开发。在此前提下,二维材料可以发挥在电子器件、自旋电子器件、柔性器件、光电子器件、能源器件等方面的优势,与硅器件集成实现特殊领域,甚至通用信息处理领域的优势。因此,二维材料的兼容性工艺研发与基于二维材料的原型器件探索是重点研究内容。

(1)兼容性工艺研发主要体现在大面积二维材料转移和加工方面。①二维材料转移方面。二维材料研究团队开发了有机高分子薄膜辅助的水浸工艺^[21]。该工艺主要利用二维材料与衬底的亲水性差异,通过水分子侵入材料与衬底之间的界面达到剥离材料的目的,然后利用有机高分子薄膜作为支撑将二维材料转移到目标位置。但是,该工艺中二维材料与水和有

机高分子薄膜的直接接触将会影响二维材料的电学质量;且该方法可控性较差,会随机性造成二维材料薄膜的褶皱、破裂等损坏。二维材料研究团队集中力量布局可靠、低成本、兼容性的二维材料转移技术。目前已取得可观进展,可以稳定实现4英寸二维材料薄膜无损转移。②微加工工艺方面。二维材料研究团队突破了传统微加工工艺采用激光、电子束或离子束曝光刻蚀的思路。针对二维材料的特点,开发了以精细位移台带动极细钨针对二维材料进行无胶直写图形化加工的工艺(图 2)[22]。该工艺操作简单、无污染、加工速度快,已经在实验室中得以成熟化应用。目前,二维材料研究团队正在布局研发分辨率更高的直接加工工艺。

(2) 在基于二维材料的原型器件探索方面。

二维材料研究团队布局了超短沟道器件、柔性电子器件、光电探测器件、自旋电子学器件、能源器件等研究方向。① 超短沟道器件方面。针对器件结构中的沟道、电极、及栅介质等核心材料,设计了基于全二维材料构筑的新型超短沟道晶体管器件,沟道间隙尺寸在 3 nm 以上可控,且器件性能不受短沟道效应影响^[23]。实现关态电流小于 0.3 pA·μm⁻¹,开关比大于 10⁷,迁移率可达 30 cm²·V⁻¹·s⁻¹,亚阈值摆幅~93 mV·dec⁻¹,漏致势垒降低<0.425 V·V⁻¹,电

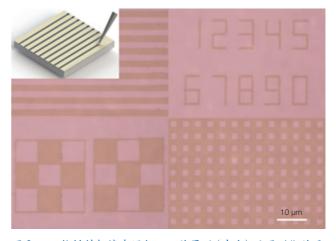
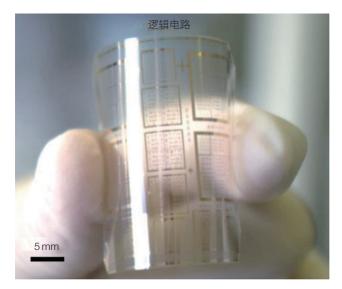


图 2 二维材料机械直写加工工艺原理 (左上) 及图形化效果 Figure 2 Two-dimensional material mechanical direct writing process principle (upper left) and graphical effect

流密度大于 500 µA·µm⁻¹。② 柔性电子器件方面。基 于实验室生长所得的二硫化钼薄膜,实现了大面积二 硫化钼柔性晶体管和逻辑器件(如反相器、或非门、 与非门、与门、静态随机存储器、五环振荡器等) 的制作(图3),器件表现出优异的功能特性[4]。其 中,柔性场效应晶体管器件密度可达 1518 个·cm⁻², 成品率高达97%。此外,单个器件还表现出优异的 电学性能和柔韧性,开关比达到1010,平均迁移率 达到 55 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 平均电流密度为 35 μA·μm⁻¹。 ③ 自旋电子器件方面。主要集中于基于二维拓扑 材料体系开发新型的自旋轨道力矩型磁随机存储器 (SOT-MRAM)。基于二维拓扑材料体系,如拓扑 绝缘体((BiSb),Te₃、Bi,Se₃、SnTe))和外尔半金属 (WTe₂),通过拓扑保护的能带结构,提供高效的电 荷-自旋转换,从而提供强的自旋轨道力矩(SOT), 进而降低 SOT-MRAM 的写入电流密度和器件功耗。 ④ 能源器件方面。主要集中精力研究量子点太阳 能电池。金属硫族化合物(CdSe、PbSe)、钙钛矿 (FAPbX,)等无机半导体材料的尺寸小至其激子玻尔 半径时(5-10 nm)表现出多激子激发现象(已观察



到1个光子可激发超过3对电子空穴对)。基于这类

图 3 团队制备的基于二维材料柔性透明电子器件 Figure 3 Flexible and transparent electronic devices based on 2D materials

材料的量子点太阳能电池理论上可以突破肖特基效率极限,获得远高于传统硅基太阳能电池的光电转化效率。⑤ 光电器件方面。考虑到二维材料具有强的光物质相互作用和丰富的光-电转换机制,布局开发一批新型的光电功能器件,重点关注光探测器。通过光电流空间成像、脉冲光响应、高频光电流眼图测试等测试表征手段,研究基于二维层状材料及其异质结构的光探测器中光电转换机制,如光电导效应、光伏效应、光热效应、激子增强效应等,以提高器件的光增益,拓宽光探测范围。

3 结语

二维材料的研究已经在世界范围内成为材料领域的主流研究方向之一。从基础物理角度,二维材料是实验观测低维凝聚态中奇异物态的理想体系。对奇异物态的解析是推动凝聚态物理取得基础性突破的关键动力。对二维转角体系中强、弱关联态的转换过程及机制的研究正促进人们对(高温)超导等强关联体系的理解。在工程应用方面,与现有硅半导体工艺兼容的二维材料微加工工艺是实现其电子学应用的前提条件;充分利用二维材料在结构、性能等方面优势,开发新型器件,实现与传统半导体器件的比较优势是二维材料工程化应用的决定性因素。

二维材料可以带动新一代高密度低功耗存储、高效光伏、高灵敏度光电探测、超短沟道器件及自旋电子学器件等领域发展。松山湖材料实验室借助发展粤港澳大湾区的国家战略机遇,吸引了国内外一批优秀专家,组建的二维材料团队针对二维材料基础研究与工程应用中的关键问题、主要瓶颈集中力量进行攻关布局。相关研究成果在国际上产生重大影响,这对提前布局我国前沿半导体技术,避免欧美国家的专利封锁,实现半导体产业弯道超车起到重要作用。

针对目前我国二维材料相关领域研究目标不明 确,研究方向存在交叉重叠,研究资源较为分散的现 实情况,建议应以松山湖材料实验室这样的新型研发机构为落脚点,设立一系列二维材料主题大科学项目。以大科学项目为牵引,团结国内研究资源,使不同团队之间形成合力,完成共同目标,推进二维材料产业化进程。

参考文献

- 1 Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. Science, 2016, 353: aac9439.
- 2 Geim A K. Graphene: Status and prospects. Science, 2009, 324: 1530-1534.
- 3 Lembke D, Bertolazzi S, Kis A. Single-layer MoS₂ electronics. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(1): 100-110.
- 4 Li N, Wang Q, Shen C, et al. Large-scale flexible and transparent electronics based on monolayer molybdenum disulfide field-effect transistors. Nature Electronics, 2020, 3: 711-717.
- 5 Li L, Yang F, Ye G J, et al. Quantum Hall effect in black phosphorus two-dimensional electron system. Nature Nanotechnology, 2016, 11: 593-597.
- 6 Deng Y J, Yu Y J, Shi M Z, et al. Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi₂Te₄. Science, 2020, 367: 895-900.
- 7 Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. Nature, 2018, 556: 80-84.
- 8 Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. Nature, 2018, 556: 43-50.
- 9 Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. Nature, 2017, 546: 265-269.
- 10 Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layerdependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to

- the monolayer limit. Nature, 2017, 546: 270-273.
- 11 Long G, Henck H, Gibertini M, et al. Persistence of magnetism in atomically thin MnPS₃ crystals. Nano Letters, 2020, 20(4): 2452-2459.
- 12 Liu Y P, Zeng C, Zhong J H, et al. Spintronics in twodimensional materials. Nano-Micro Letters, 2020, 12: 1-26.
- 13 Li T, Guo W, Ma L, et al. Epitaxial growth of wafer-scale molybdenum disulfide semiconductor single crystals on sapphire. Nature Nanotechnology, 2021, 16: 1201-1207.
- 14 Wang J, Xu X, Cheng T, et al. Dual-coupling-guided epitaxial growth of wafer-scale single-crystal WS₂ monolayer on vicinal a-plane sapphire. Nature Nanotechnology, 2022, 17: 33-38.
- 15 Wu L, Wang A, Shi J, et al. Atomically sharp interface enabled ultrahigh-speed non-volatile memory devices. Nature Nanotechnology, 2021, 16: 882-887.
- 16 Liu L, Liu C, Jiang L, et al. Ultrafast non-volatile flash memory based on van der Waals heterostructures. Nature Nanotechnology, 2021, 16: 874-881.
- 17 Wei Z, Tang J, Li X Y, et al. Wafer-scale oxygen-doped MoS₂ monolayer. Small Methods, 2021, 5: 2100091.
- 18 Wang Q Q, Li N, Tang J, et al. Wafer-scale highly oriented monolayer MoS₂ with large domain sizes. Nano Letters, 2020, 20(10): 7193-7199.
- 19 Shen C, Chu Y, Wu Q, et al. Correlated states in twisted double bilayer graphene. Nature Physics, 2020, 16: 520-525.
- 20 Long G, Chen Y T, Zhang S G, et al. Probing 2D magnetism through electronic tunneling transport. Materials & Design, 2021, 212: 110235.
- 21 Yu H, Liao M Z, Zhao W J, et al. Wafer-scale growth and transfer of highly-oriented monolayer MoS₂ continuous films. ACS Nano, 2017, 11(12): 12001-12007.
- 22 Wei Z, Liao M Z, Guo Y T, et al. Scratching lithography for wafer-scale MoS₂ monolayers. 2D Materials, 2020, 7: 045028.
- 23 Xie L, Liao M Z, Wang S P, et al. Graphene-contacted ultrashort channel monolayer MoS₂ transistors. Advanced Materials, 2017, 29(37): 1702522.

Two-dimensional Materials: From Fundamental to Application

ZHANG Guangyu^{1,2,3,4*} LONG Gen¹ LIN Shenghuang¹ XIAN Lede¹ JIANG Yan¹ WU Hao¹ WANG Shuopei ¹ LI Na¹ (1 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China;

- 2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
- 3 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Beijing 100190, China;
- 4 School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The rapid development of the information society puts forward an ever-increasing urgent need for information storage, processing, and transmission capabilities. With the ending of Moore's Law, the semiconductor industry urgently needs to find new solutions. Low-dimensional materials are considered to be a new breakthrough in the semiconductor industry in the post-Moore era, because of the size characteristics of atomic-level thickness, the structural advantage of no dangling bonds on the surface, and the sensitivity to electrical and optical control methods caused by a large specific surface area. Songshan Lake Materials Laboratory has introduced a group of top scientists and established a low-dimensional materials team. The research of the team, based on basic science and guided by engineering applications, focuses on tackling key issues. The goal is to achieve world-class influential scientific research results, and to deploy China low-dimensional materials industry.

Keywords low-dimensional materials, electronic devices, flexible devices, spintronics, optical electronics, energy



张广宇 松山湖材料实验室副主任、研究员,中国科学院物理研究所纳米实验室主任。长期从事二维原子晶体材料包括石墨烯、二硫化钼的科学研究,具体方向为二维原子晶体的可控制备与加工、物性调控、功能电子器件与量子输运等。获得国家自然科学基金杰出青年基金等重要项目的资助。曾荣获北京市科技奖一等奖、中国科学院杰出科技成就奖、中国科学院青年科学家奖、中国物理学会胡刚复物理奖、科学技术部创新人才推进计划创新领军人才等。发表论文150余篇,他引12500余次。E-mail: gyzhang@sslab.org.cn

ZHANG Guangyu Deputy Director of Songshan Lake Materials Laboratory, Professor and Director of the Nano Laboratory of the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences (CAS). Prof. Zhang has long been engaged in the scientific research of 2D materials including graphene and molybdenum disulfide. He has carried

out systematic research on the controllable synthesis of 2D crystals, functional electronic devices and quantum transport based on 2D materials and has achieved outstanding research results. He has published over 150 papers which have been cited more than 12 500 times. In view of the outstanding scientific research work, he has won some important awards, such as National Science Fund for Distinguished Young Scholars of the National Natural Science Foundation of China, first prize of the Beijing Municipal Science and Technology Award, the CAS Outstanding Scientific and Technological Achievement Award, the Young Scientist Award of the CAS, the Hu Gangfu Physics Award of the Chinese Physical Society, Innovation Leading Talents of the Ministry of Science and Technology Innovative Talents Promotion Plan, etc.

E-mail: gyzhang@sslab.org.cn

■责任编辑:张帆

^{*}Corresponding author